Verfeinerung der Brückenmethode zur Messung von Elektrolytwiderständen bei hohen Frequenzen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde,
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Walter Geyer
aus Zeuthen in der Mark

Tag der Promotion: 9. Mai 1932
Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1932.

Jena 1932

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G. m. b. H., Jena

25 2

Referenten:

Professor Dr. Nernst

Professor Dr. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

I. EINLEITUNG.

Nernst bzw. Nernst und Lerch haben schon vor langem gezeigt, daß mit schnellen Schwingungen in einer Brücke relativ genaue Widerstandsmessungen ausgeführt werden können[1]). Die Brücke wurde für diese Messungen in bezug auf die Stromzuführungen möglichst symmetrisch gebaut. Zwei einander zugeordnete Zweige bestanden aus gleich großen Selbstinduktionen, die bei den Messungen nicht verändert wurden. Die beiden anderen Zweige enthielten variable Elektrolytwiderstände der zu vergleichenden Lösungen, denen verstellbare Kapazitäten parallel geschaltet waren. Gespeist wurde die Brücke mit gedämpften Schwingungen ($\nu \sim 1{,}4 \times 10^6$) eines Funkensenders, dessen Funkenfolge durch einen Deprez Unterbrecher am Induktorium bestimmt war. Als Indikator im Nullzweig der Brücke diente ein Telephon, als Detektor eine Schloemilchzelle. Die prinzipiellen Vorteile dieser Methode gegenüber der gewöhnlichen Kohlrauschschen Brücke, die mit Hörfrequenz betrieben wird, liegen in der völligen Vermeidung von Störungen durch Polarisation. Denn die durch Polarisation an den Elektroden entstehenden Schichten bilden Kondensatoren, die schon bei blanken Elektroden so groß sind, daß sie für die verwendeten Frequenzen einen völligen Kurzschluß bedeuten. Die Bedingungen, unter denen der Nullzweig stromlos wird, werden nach M. Wien[2]) für den allgemeinsten Fall eines Stromes e^{int} erhalten durch Einführung komplexer Widerstandsoperatoren für die Widerstände der einzelnen Zweige von der Größe $a = w + in\,L + \frac{1}{in\,C}$. Hierbei ist n die Frequenz des Meßstromes, w der Ohmsche Widerstand, L die Selbstinduktion und C die Kapazität des entsprechenden Zweiges. Aus dem Verhältnis der Widerstandsoperatoren der einzelnen Zweige — analog der Wheatstoneschen Brücke — ergeben sich dann zwei Gleichungen, da nach Trennung des reellen und imaginären Teils dieses Verhältnisses jeder Teil

1) Wied. Ann. 60, S. 600, 1897;
W. Nernst und F. v. Lerch.
Wied. Ann. 15, S. 836, 1904.
2) Wied. Ann. 44, S. 689, 1891.

für sich eine Gleichung liefert. Die Gleichungen fordern, daß in der oben angegebenen Brücke bei Stromlosigkeit des Nullzweiges sowohl die Widerstände als auch die Kapazitäten gleich sein müssen. Diese Symmetrie der zu vergleichenden Zweige ist bei allen möglichen Kombinationen von Selbstinduktionen, Kapazitäten und Widerständen in diesen Zweigen erforderlich, wenn das Brückengleichgewicht bei jeder Frequenz bestehen soll, während bei einer bestimmten Frequenz bekanntlich auch ein asymmetrisches Gleichgewicht möglich ist. Die erforderliche Symmetrie der zu vergleichenden Zweige muß mit wachsender Frequenz immer vollkommener gemacht werden, da die Wirkungen geringer Kapazitäts- oder Selbstinduktionsunterschiede in diesen Zweigen mit der Frequenz wachsen. Aus diesem Grunde mehren sich auch die Schwierigkeiten bei Messungen mit dieser Methode bedeutend mit der Steigerung der Frequenz des Meßstromes.

Es sei hier erwähnt, daß H. Bruun [3]) eine von Maxwell angegebene Anordnung für Messungen von Widerständen bei Hochfrequenz ausgearbeitet hat, die von der eben beschriebenen weit abweicht. Die Methode kommt darauf hinaus, Verlustwiderstände direkt in einer Brückenanordnung zu messen. Zu diesem Zwecke wurden die in zwei Kreisen durch einen Primärstrom induzierten Ströme auf gleiche Stärke gebracht, was mit Hilfe einer Brückenanordnung leicht geprüft werden konnte. Durch ein besonderes Instrument konnte das Verhältnis des Kopplungsgrades dieser beiden Kreise mit dem Primärkreis meßbar verändert werden. Diesem Verhältnis muß das Verhältnis der Widerstände der beiden Kreise bei Stromlosigkeit in der Brücke gleich sein. Die Messungen, die bei einer Frequenz von 3×10^5 ausgeführt wurden, ergaben maximale Abweichungen vom Mittelwert von ca. 1,8%. Die geringe Meßgenauigkeit dieser Methode erwartet Justi [4]) auch von einer vervollkommneten Brückenmethode der eingangs erwähnten Anordnung. Es ist jedoch dabei zu berücksichtigen, daß die Prinzipien der beiden Methoden so verschiedene sind, daß ein derartiger Vergleich nicht gezogen werden darf, zumal da aus den eingangs erwähnten Arbeiten hervorgeht, daß die Messungen mit der Brückenmethode bei dem damaligen Stand der Technik schon eine größere Genauigkeit hatten, als sie Bruun erreichte. Es schien also trotz der Justischen Einwände wahrscheinlich, daß man unter Zuhilfenahme der modernen Hochfrequenztechnik die Meßgenauigkeit der Brücke in der von Nernst und Lerch angegebenen

3) Diss. Halle 1926, Messung des Widerstandes von Stromzeigen bei Durchgang von hochfrequentem Wechselstrom.

4) E. Justi, Ann. d. Phys. 2, S. 65, 1929.

Anordnung auch bei höheren Frequenzen beibehalten, ja eventuell sogar noch erhöhen konnte. Diese Annahme wurde auch bestätigt gefunden, indem sich die Brückenmethode zu einer Präzisionsmethode ausbauen ließ, die sogar gestattete, den Dispersionsunterschied zweier Elektrolyte, wie er nach der Theorie von Debye und Falkenhagen [5]) vorhanden sein soll, quantitativ zu messen. Absolute Dispersionsmessungen konnten, da die Brückenmethode vorläufig nur Vergleichsmessungen zwischen zwei Elektrolyten gestattet, noch nicht ausgeführt werden. Denn für derartige Messungen ist bei den hohen Frequenzen ein Vergleichswiderstand erforderlich, der außer der Frequenzunabhängigkeit noch weitere Bedingungen erfüllen muß, die später noch angegeben werden. Dieser Vergleichswiderstand müßte dann, falls er realisiert werden sollte, auf seine Frequenzunabhängigkeit erst wieder mit Hilfe einer Absolutmessung geprüft werden, wobei aber zur Zeit nur eine Meßgenauigkeit erreicht wird, die zu gering ist, als daß der Dispersionseffekt nachgewiesen werden könnte; dieses geht hervor aus der Justischen Arbeit, in der Absolutmessungen nach einer kalorimetrischen Methode angegeben werden.

Um die Brückenmethode zu verfeinern, wurden zunächst die früher ausgeführten Messungen wiederholt unter Verwendung eines Bleiglanzdetektors und Wehneltunterbrechers und dabei die Meßgenauigkeit von einigen Promille bestätig gefunden. Die Funkenstrecke wurde für diese Messungen in einem luftverdünnten Raum betrieben; sie arbeitete dadurch besser und störte durch ihr gedämpftes Geräusch weniger die Messungen. Messungen mit derselben Anordnung aber einer erhöhten Frequenz von ca. 5×10^6 führten zu erheblichen Schwierigkeiten. So war es nicht möglich, ein reines Minimum zu erhalten. Beim Kommutieren lag die neue Einstellung weit entfernt von der alten. Die verschiedene kapazitive Beeinflussung der Umgebung, hervorgerufen durch das Kommutieren, durch Aenderungen in der Lage der Hände des Experimentators und der Lage des Kopfhörers und seiner Zuführungen und dergleichen, änderten die Einstellung beträchtlich. Da bei den höheren Frequenzen die Einstellungen mehr Zeit in Anspruch nehmen, brachte auch die auftretende Erwärmung der Elektrolyte durch den Strom erhebliche Fehler mit sich. Diesen Schwierigkeiten wurde allmählich begegnet durch den Ausbau einer Apparatur, wie sie gleich folgend beschrieben werden soll. Diese Apparatur wurde dann auf ihre Fehlerquellen und Anwendungsmöglichkeiten geprüft und mit ihr Dispersionsmessungen an $MgSO_4$ im Vergleich

5) Phys. Ztschrft. 29, S. 121, 1928.

mit NaCl ausgeführt. Die prinzipiellen Aenderungen, die nötig waren, um bei den erhöhten Frequenzen auch noch eine größere Meßgenauigkeit zu erreichen, werden der leichteren Uebersicht und Kürze wegen bei der Beschreibung der entsprechenden Teile der Apparatur erwähnt.

II. APPARATUR.

Der Sender.

Im Gegensatz zur früheren Anordnung wurde die Brücke mit ungedämpften Schwingungen gespeist, da sie den Vorteil der bequemen und zuverlässigen Erzeugung durch das Elektronenrohr haben und der Empfänger leichter auf sie anspricht. Die Energie der Schwingungen wurde so gering gehalten, daß bei längerem Betriebe des Senders keine Erwärmung der Elektrolyte in den Brückenzweigen auftrat. Um bei der Festlegung der Sendeenergie noch geringe Temperaturänderungen der Elektrolyte durch Leitfähigkeitsänderungen nachweisen zu können, wurden in den zu vergleichenden Brückenzweigen Elektrolyte vollkommen verschiedener Konzentration verwendet, so daß die in beiden Brückenzweigen gleich groß auftretende Joulesche Wärme eine möglichst verschiedene Erwärmung der Elektrolyte mit sich brachte, da mit den verschiedenen Leitfähigkeiten der Elektrolyte auch entsprechend verschiedene Wärmekapazitäten der Elektrolytwiderstände verbunden sind. Als Schwingungserreger wurde die Telefunkenröhre REO84 verwendet, die mit 500 Perioden Wechselstrom von 70 Volt als Anodenspannung betrieben wurde. Bei 220 Volt Anodenspannung machten sich innerhalb der ersten 5 Minuten nach dem Einschalten des Senders noch Leitfähigkeitsunterschiede von ungefähr 0,2% bemerkbar, die bei je weiteren 5 Minuten geringer wurden. Bei 70 Volt konnte keine Erwärmung nachgewiesen werden. Trotzdem wurde bei den späteren Messungen der Sender nur während der Messung selbst in Betrieb gelassen und beim Kommutieren u. dgl. stets ausgeschaltet. Die Schaltung des Senders neben den wichtigsten Daten ist in Fig. 3 auf Seite 12 wiedergegeben. Seine Wellenlänge konnte variiert werden zwischen 39 und 835 Metern. Kondensatoren wie Selbstinduktionen konnten leicht und schnell ausgewechselt werden, so daß beim Einstellen auf verschiedene Wellenlängen wenig Zeit verloren ging. Der Sender wurde induktiv an die Brücke gekoppelt.

Die Brückenzweige 1, 2, 3, 4.

Die Zweige 1 und 2 der Brücke (Fig. 1) bestanden aus soweit wie möglich symmetrisch gewickelten Selbstinduktionen von je 14,5 Windungen und 8 cm Durchmesser eines 0,5 mm starken isolierten Drahtes.

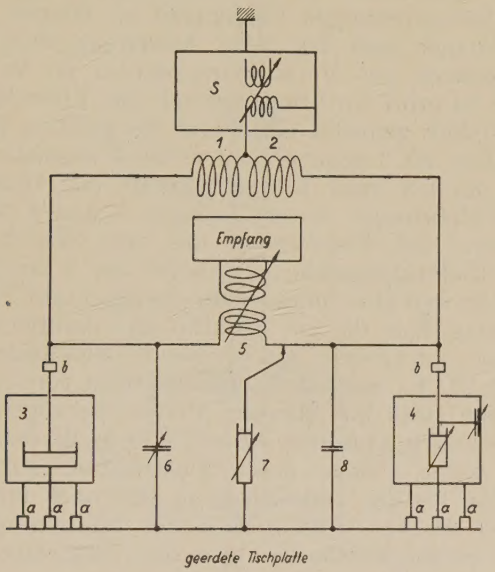


Fig. 1

Zweig 3 und 4 befanden sich je in einem Blechkasten genau gleicher Abmessungen, der durch 3 Quecksilbernäpfe (a) geerdet wurde, die gleichzeitig zu seiner Justierung dienten. Ein vierter Quecksilberkontakt (b) vermittelte die Stromzuführung und trug zu einem leichten und schnellen Vertauschen der beiden Kästen bei. Die beiden Blechkästen leisteten Gewähr dafür, daß durch das Kommutieren keine Aenderungen in der kapazitiven Beeinflussung der Zweige untereinander eintreten konnten, da sich so trotz des Kommutierens räumlich sowohl nach außen als auch nach innen — in bezug auf die Kästen — nichts änderte. Durch sie wurden die Fehler, die anfangs beim Kommutieren entstanden, vollkommen behoben.

Zweig 3 enthielt in einem Elektrolytgefäß mit grob verstellbarer Elektrode nacheinander die im Anwendungsbeispiel zu vergleichenden Elektrolyte, die aus $MgSO_4$ von 5×10^{-4} Mol/lit und NaCl von ca. 1×10^{-3} Mol/lit bestanden. Zweig 4 enthielt den Meßelektrolyten in einem Gefäß, dessen Elektrodenverstellung sehr fein war. Der Elektrolyt bestand aus einer NaCl-Lösung von 1×10^{-2} Mol/lit. Er mußte so konzentriert genommen werden, um bei den hohen Frequenzen Widerstandsveränderungen ohne gleichzeitige Kapazitätsänderungen vornehmen zu können, da bei verdünnteren Lösungen und den beim Anwendungsbeispiel vorkommenden Frequenzen der Verschiebungsstrom im Verhältnis zum Leitungsstrom zu groß wird und dadurch das Einstellen erschwert, ja sogar unmöglich gemacht wird. Um die größere Kapazität des Elektrolytgefäßes bei 3 gegenüber dem bei 4 auszugleichen, wurde in Zweig 4 parallel zum Elektrolytgefäß ein Drehkondensator gesetzt. Die Zuführungen in den Zweigen 3 und 4 bestanden aus breiten Bändern von Kupferfolie, um den Skineffekt herabzudrücken. Die Elektrolytgefäße bestanden aus 5 cm langen Glaszylindern von 35 mm Durchmesser für Zweig 3 und 20 mm Durchmesser für Zweig 4, in die mit Paraffin und darüber, um besseren Halt zu geben, mit Picein gut passende Elektroden eingekittet waren (s. Fig. 2). Es wurden Nickelelektroden verwendet, die vergoldet und dann stark mit blankem Platin überzogen wurden. Da sämtliche Messungen zwischen 39 und 835 m Wellenlänge erfolgten, konnten keine Fehler durch Polarisation auftreten. Reine Nickelelektroden wurden vermieden, da sich nach ihrer Reinigung mit verdünnter H_2SO_4 trotz gründlicher Säuberung noch nach ca. 55 Std. Leitfähigkeitsänderungen des Elektrolyten feststellen ließen.

Aus Fig. 2 ist die Konstruktion des Elektrolytgefäßes nebst der Elektrodenverstellung, die noch eine reproduzierbare Einstellung von $^1/_{1000}$ mm ermöglichte, ersichtlich. Toter Gang und schlechter Anschlag sind dadurch vermieden worden, daß eine Feder (e) die Spindel nach unten zog und die konisch abgesetzte Mutter in einen entsprechenden Konus drückte. Die Spindel mit Elektrode wurde durch eine Parallelführung, die gleichzeitig zur Ablesung der ganzen Millimeter diente, an Drehungen gehindert. Die Gegenelektrode mit dem angekitteten Glaszylinder war auf die Schraube c aufgeschraubt, die ihrerseits durch Lösen der Mutter d leicht einjustiert werden konnte, um ein gutes Passen der möglichst eng im Glaszylinder sitzenden verstellbaren Elektrode zu ermöglichen. Durch den engen Sitz der Elektroden in dem Glaszylinder war das Feld zwischen den Elektroden genügend homo-

gen, um aus der Abstandsverstellung der Elektroden die prozentuale Aenderung des Widerstandes berechnen zu können, was im Anwendungsbeispiel erforderlich war. Die Luftblasen, die beim Einschieben der Elektrode in das Glasrohr des engen Passens wegen unter der Elektrode blieben, konnten dadurch leicht entfernt werden, daß man die Elektrode im Elektrolyten nach unten stark beschleunigte, wobei die Luftblasen herausgepreßt wurden. Die

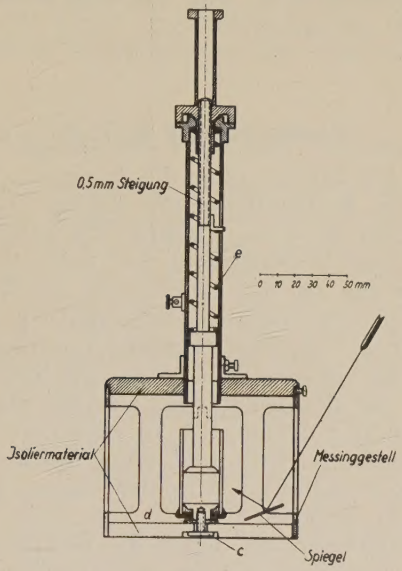


Fig. 2.

Elektrolytgefäße mit den entsprechenden Elektrodenverstellungen und der Zusatzkapazität für Zweig 4 befanden sich, wie schon oben erwähnt und auch aus Fig. 1 ersichtlich, in geerdeten Blechkästen, die gleich selbst mit der verstellbaren Elektrode der Gefäße verbunden waren. Die Blechkästen wurden mit wärmeisolierendem Material ausgefüllt und mit wärmeisolierenden Handgriffen versehen.

Empfänger.

An Zweig 5 wurde der Empfänger gekoppelt. Die Kopplungsspule des Zweiges 5 wurde entsprechend den Wellenlängen von 9 bis 25 Windungen gewählt und war leicht austauschbar. Der Empfänger bestand aus einem Audion und zwei dreifachen Loewe-

röhren als Niederfrequenzverstärker, die über Transformatoren 1:6 verbunden waren. Auch er konnte leicht auf die verschiedenen Wellenlängen umgestellt werden. Als Minimumindikator wurde ein Lautsprecher verwendet. Ein Kopfhörer bringt insofern Fehler mit sich, als die Lage des Minimums von der Lage der Zuführungslitze und dem Sitze des Hörers am Kopf abhängt. Außerdem bringt der Lautsprecher noch die Annehmlichkeit mit sich, daß man nicht an einen Platz gebunden ist und auch nicht so leicht ermüdet (Empfängerschltg. s. Fig. 3).

Zusatzzweige 6, 7, 8.

In der normalen Brücke, ohne die Zweige 6, 7, 8 war es nicht möglich, nach dem Kommutieren der Zweige 3 und 4 die neue Einstellung nahe der alten zu erhalten. Es waren immer Einstellungsunterschiede des Widerstandes wie auch der Kapazität nach dem Kommutieren bis zu 10% vorhanden, die von der noch geringen Unsymmetrie der Zweige 1 und 2 und vor allen Dingen von der unsymmetrischen Kopplung zwischen Empfänger und Zweig 5 herrührten. Denn die vorderen Windungen der Spule 5 mußten einen größeren Einfluß auf den Empfänger ausüben als die hinteren. Es wurde versucht, diese Unsymmetrie zu eliminieren durch größeren Abstand der Kopplungsspulen und enge Wicklung der Spule 5 selbst, so daß das Verhältnis von Spulenabstand zur Spulenabmessung groß war. Die Ergebnisse waren aber nicht zufriedenstellend, da bei den Entfernungen, bei denen die Unsymmetrie der Kopplung nur eine geringe Rolle spielte, der Kopplungsgrad zu gering war, um eine große Meßgenauigkeit erreichen zu können. In bezug auf den Empfänger symmetrisch gewickelte Spulen konnten die Unsymmetrie bei enger Kopplung auch nicht eliminieren. So war es nötig, die Kopplungsunsymmetrie beizubehalten und sie durch die Zweige 6, 7 und 8, die parallel zu den Meßgefäßen liegen und beim Kommutieren ihren Platz in der Brücke nicht wechseln, zu kompensieren. Bei entsprechender Einstellung dieser Hilfszweige ist es möglich, die Zweige 3 und 4 zu kommutieren, ohne daß sich die Lage des Minimums ändert. Es wird später aus einer Messung hervorgehen, daß zwischen kleinen Einstellungsdifferenzen nach dem Kommutieren ohne Fehler gemittelt werden kann, was die Messung erheblich beschleunigt. Zweig 7 bestand aus einem Elektrolytgefäß, das Herr Prof. Nernst mir zur Verfügung stellte und das in den eingangs erwähnten Arbeiten schon beschrieben wurde. Es war mit Mannit-Borsäurelösung gefüllt und die Verstellung der

Elektroden mit zwei Anschlägen versehen, um nach Festlegung der Anschläge beim Umstellen zwischen zwei Wellenlängen Zeit zu gewinnen. Denn es gehörte zu jeder Wellenlänge eine bestimmte Einstellung der Zweige 6 und 7, um die Kopplungsunsymmetrie aufzuheben. Zweig 7 konnte je nach Bedarf parallel zu 3 oder 4 gelegt werden durch entsprechendes Anklemmen an Zweig 5. Zweig 8 bestand aus einem Blockkondensator von 50 cm, Zweig 6 aus einem Drehkondensator von 500 cm. Die Hilfszweige 6 und 8 blieben immer ihrem in der Figur zugeteilten Zweige parallel geschaltet, was an dem gleichen Wicklungssinn aller verwendeten Kopplungsspulen lag.

Allgemeines über den Aufbau.

Die einzelnen Zweige der Brücke wurden gegeneinander und nach außen hin gut abgeschirmt, worauf viel Wert gelegt werden mußte, da durch gutes Abschirmen erst ein vollkommen reines Minimum zu erhalten war, und dadurch die Einstellungsgenauigkeit wesentlich verbessert werden konnte. Aus gleichem Grunde mußte weitgehendst alles geerdet und die einzelnen Kreise und Verstärker möglichst getrennt werden. Nur durch größte Sorgfalt und langes Herumprobieren ist es möglich, bei den hohen Frequenzen und der hohen Verstärkung ein gutes Minimum zu erzielen. Fehler in der Anordnung machen sich dadurch leicht erkenntlich, daß die Minimumumgebung in Tonstärke und auch Qualität unsymmetrisch ist. Der Aufbau der Apparatur, der auf einer mit Blech ausgeschlagenen und gut geerdeten Tischplatte erfolgte, geht aus Fig. 3 hervor (s. Seite 12).

Einstellgenauigkeit.

Die Einstellgenauigkeit war so groß, daß man bei einer Verstellung der Elektrode von $\pm 0{,}003$ mm aus der Minimumstellung schon einen gut wahrnehmbaren Ton hören konnte. Dabei betrug der absolute Abstand der Elektroden ungefähr 15,1 mm, was somit eine Verstellung von $\pm 0{,}2‰$ bedeutet. Mehrere Einstellungen hintereinander, ohne zu kommutieren, ergaben, wenn nicht Temperaturschwankungen eintraten, maximale Differenzen von ungefähr 0,001 mm, also maximale Einstellfehler von weniger als $0{,}1‰$.

Die genaue Einstellung war dadurch erleichtert, daß an die Elektrodenverstellungsschraube ein Hebel angesetzt wurde, der gleichzeitig wärmeisolierend der Hand gegenüber wirkte. Da die

Einstellungsgenauigkeit so groß war, wurde vorgezogen, die in dem Anwendungsbeispiel erforderliche Niederfrequenz-Vergleichsmessung mit derselben Apparatur auszuführen. Dazu war es nötig, mit der Frequenz dieser Messung so hoch wie möglich zu gehen,

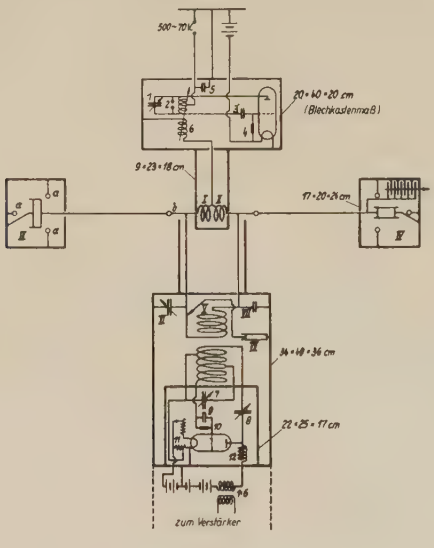


Fig. 3.

1. Drehkondensator 250 cm
2. für Zusatzkapazität
3. C = 200 cm
4. W = 50000 Ω
5. C = 500 cm
6. Kopplungsspule von 25 Windungen
7. C = 200 cm
8. C = 200 cm
9. C = 100cm
10. W = 5 MΩ
11. Potentiometer von 400 Ω
12. Drossel

a) geerdete Quecksilbernäpfe
b) Quecksilbernapf

I. Zweig 1
II. Zweig 2
usw.

um ohne besondere Aenderungen der Apparatur die Vergleichsmessung schnellstens folgen lassen zu können. Die hohe Frequenz brachte dann noch den Vorteil mit, daß man völlig frei von Polarisationswirkung war. Die Frequenz der Vergleichsmessung war

nach oben hin dadurch begrenzt, daß bei ihr noch keine Dispersion auftreten durfte, um den an und für sich schon geringen Effekt nicht noch zu verkleinern.

Es wurden daher die Widerstände von $MgSO_4$ und NaCl zwischen 39 und 185 m Wellenlänge gegen 835 m Wellenlänge verglichen. Der Dispersionseffekt, der schon bei 835 m Wellenlänge bei Magnesiumsulfat auftritt, ist so gering, daß er praktisch nicht in Erscheinung tritt.

Fehlerquellen.

Es wäre für die Ausführung der später angeführten Dispersions-Messungen von Vorteil gewesen, einen frequenzunabhän-

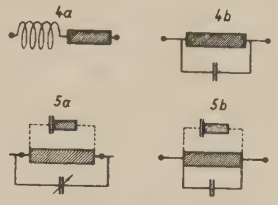


Fig. 4/5.

gigen Widerstand als Vergleichswiderstand zu verwenden. Versuche, einen derartigen Widerstand durch eine Kohlenfadenlampe zu realisieren, schlugen aus folgenden Gründen fehl.

Es ist bei dieser Methode zur Erzielung eines einwandfreien Minimums und einer großen Meßgenauigkeit größte Symmetrie der zu vergleichenden Brückenzweige erforderlich. Da in dem einen Brückenzweig (Fig. 4a) die Kohlenfadenlampe einem Widerstand gleichkommt, dem eine Selbstinduktion in Reihe geschaltet ist, und im Gegenzweig (Fig. 4 b) der Elektrolyt einem Widerstand mit parallel gelegter Kapazität gleicht, so ist es unmöglich, die beiden Zweige, in denen die Widerstände untrennbar mit einer Selbstinduktion bzw. Kapazität verbunden sind, durch Hilfszweige symmetrisch zu gestalten.

Eine Verbesserung bestände darin, die für die hohen Frequenzen große Selbstinduktion der Kohlenfadenlampe zu vermeiden, so daß es möglich wird, parallel zum reinen Widerstand einen Kon-

densator zu setzen (5a, 5b). Aber auch in diesem Falle wären beide Zweige nicht gleich. Als erstes ist der Skineffekt und die Selbstinduktion im Zweige 5a größer als in 5b, da die Leitfähigkeit des Widerstandes in 5a erheblich größer ist als in 5b ($K = 1 \times 10^{-4}$). Außerdem entstehen große Fehler durch Verlustkapazitäten (s. S. 16), die nicht zu vermeiden sind. Ihre Wirkung kommt der der in Fig. 5a und 5b gestrichelt gezeichneten Hilfszweige gleich.

Aus später angeführten Messungen (s. S. 17) geht hervor, daß die Wirkung dieser Verlustkapazitäten nur durch den Gang der Messung unter bestimmten Bedingungen eliminiert werden kann. Und zwar müssen die zu vergleichenden Substanzen hintereinander im gleichen Gefäß gegen einen Meßelektrolyten verglichen werden. Dabei ist zu beachten, daß die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante der zu vergleichenden Substanzen gleich sind und daß auch die Widerstände und damit die Elektrodenabstände bei beiden Messungen konstant gehalten werden, so, daß sich die Verlustkapazität bei beiden Messungen nicht ändert. Durch die Subtraktion beider Meßergebnisse, die beide um die gleiche Größe der Verlustkapazität falsch sind, fällt dann der Fehler heraus, wie später an Messungen gezeigt werden kann.

Die Eigenschaften, die ein Widerstand haben muß, um für absolute Dispersionsmessungen von Elektrolyten für diese Methode verwendet werden zu können, sind neben vollkommener Frequenzunabhängigkeit gleiches Leitvermögen wie der zu untersuchende Elektrolyt und gleiche Abmessungen wie das Elektrolytgefäß, gegen welches er vertauscht wird, so daß durch den Austausch keine Feldänderungen stattfinden, die Verlustkapazitätsänderungen mit sich bringen. Aus dem zuletzt erwähnten Grunde hat auch die Dielektrizitätskonstante des Widerstandes der des zu untersuchenden Elektrolyten, also etwa der des Wassers, gleich zu sein. Gleichzeitig werden damit die Verstellung der Kapazität im Meßgefäß und die damit zusammenhängende Feldveränderung in diesem Gefäß und Aenderungen in der Belastung der Kondensatorzuführungen vermieden. Ein Widerstand, der den eben genannten Bedingungen entspräche, brächte nur die Vorteile einer bequemeren Messung und etwas größerer Widerstandsdifferenzen mit sich. Seine eigentliche Bestimmung aber geht verloren, da er auf seine speziellen Eigenschaften erst mit Hilfe von Elektrolyten geprüft werden kann.

Wie nachfolgende Meßergebnisse zeigen, ist die prozentuale Widerstandsänderung eines Elektrolyten bei zwei verschiedenen Frequenzen scheinbar abhängig vom Elektrodenabstand. Es muß sich also die gemessene Widerstandsänderung zusammensetzen

aus der reellen Widerstandsänderung (Dispersion) und einem sekundären Effekt, der vom Abstand der Elektroden abhängt. Dieser sekundäre Effekt hat seinen Ursprung im Skineffekt und in Verlustkapazitäten, wie gleich näher auseinandergesetzt wird.

Zwischen zwei verschiedenen Frequenzen sind die Widerstandsänderungen durch den Skineffekt in den Zweigen 3 und 4 verschieden, so daß eine entsprechende Elektrodenverstellung vorgenommen werden muß, um diese Differenz zu kompensieren. Das prozentuale Verhältnis dieser vom Elektrodenabstand unabhängigen Widerstandsänderung zum Elektrodenabstand muß von letzterem abhängig sein. Es könnte also der vom Elektrodenabstand abhängige Effekt durch den Skineffekt gedeutet werden, falls sich konstante absolute Widerstandsänderungen bei verschiedenen Elektrodenabständen ergeben würden. Betrachtet man die Werte der NaCl-Messungen an den drei folgenden Beispielen (s. S. 16 und 17) und nimmt man nach der Theorie für die reelle Dispersion von NaCl 0,1% an, so erhält man für die absoluten Elektrodenabstandsänderungen Werte, die nicht konstanten Widerständen entsprechen, sondern vom Elektrodenabstand abhängig sind, wie die Aufstellung zeigt.

Elektrodenabstand	Scheinbare Widerstandsänderung von NaCl	Elektrodenabstandsänderungen
19,8 mm	1,04 %	0,206 mm
17,2 mm	1,54 %	0,265 mm
14,4 mm	2,05 %	0,295 mm

Den Elektrodenabstandsänderungen entsprechen Widerstandsänderungen von ungefähr 7 Ohm. Dieser für den Skineffekt bei der gebrauchten Anordnung viel zu große Wert und seine Abhängigkeit vom Elektrodenabstand sind durch den Skineffekt nicht zu erklären, auch nicht, wenn man annimmt, daß der Elektrolyt selbst den Skineffekt zeigt. Außerdem müßte der durch den Skineffekt hervorgerufene Zusatzwiderstand bei höheren Frequenzen im Gegengefäß liegen, da hier der Skineffekt wegen der gegenüber dem Meßgefäß fehlenden Parallelleitung — die des Kondensators wegen gerade bei höheren Frequenzen immer mehr zur Geltung kommt — größer ist als in jenem. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall. Der Effekt fällt außerdem bei niederen Frequenzen und nimmt bei Messungen zwischen 185 und 835 m Wellenlänge sogar

negatives Vorzeichen an. Diese Messung ist dann nur durch einen Widerstand im Gegengefäß zu erklären. Die gesamte scheinbare Dispersion geht also gerade entgegengesetzt der durch den Skineffekt zu erwartenden und ist nur durch Superposition eines zweiten, dem Skineffekt entgegengesetzt gerichteten Effektes zu erklären, der seinen Ursprung in Verlustkapazitäten hat. Als Verlustkapazität kommt hier die von Kraftlinien durchsetzte Strecke Elektrolyt—Glas—Luft—Blechwand und Zuführungen in Frage, die gleichkommt einem zum Elektrolytgefäß parallel geschalteten Kondensator, der mit einem Widerstand in Reihe geschaltet ist. Bei den zur Verwendung gekommenen hohen Frequenzen muß diese Erscheinung besonders stark auftreten. Da sich die scheinbare Widerstandsänderung, wie an einem späteren symmetrisch aufgebauten Versuch noch gezeigt wird, nicht vermeiden läßt, kann der Fehler nur durch im selben Gefäß hintereinander erfolgende Messungen der beiden zu vergleichenden Elektrolyte mit einem Meßelektrolyten im andern Gefäß eliminiert werden, wobei eine annähernd gleiche Leitfähigkeit der zu vergleichenden Elektrolyte notwendig wird, um die absoluten Abstände der Elektroden ungefähr einhalten zu können. Durch Subtraktion der so erhaltenen beiden Meßergebnisse fällt dann der bei beiden Messungen gleich große, durch Verlustkapazitäten und Skineffekt entstandene Fehler heraus, und es bleibt der wirkliche Leitfähigkeitsunterschied zwischen den zu vergleichenden Elektrolyten bei den entsprechenden Frequenzen übrig.

Folgende Messungen zeigen, wie die scheinbare Widerstandsänderung vom Elektrodenabstand abhängt, und daß durch verschiedene Elektrodenabstände keine systematischen Fehler eintreten, wenn man die Messungen wie oben angegeben durchführt. Es betrug bei einer Vergleichsmessung zwischen 835 mm und 64 m Wellenlänge:

1. Beim Elektrodenabstand von ungefähr 19,8 mm (bezogen auf 835 m)

   die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von $MgSO_4$ gegen den Meßelektrolyten = 1,91 %

   die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von NaCl gegen den Meßelektrolyten . = 1,14 %

   Die Dispersion von $MgSO_4$ gegen NaCl . . = 0,77 %

2. Beim Elektrodenabstand von ungefähr 17,2 mm (bezogen auf 835 m)

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von $MgSO_4$ gegen den Meßelektrolyten = 2,30 %

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von NaCl gegen den Meßelektrolyten . = 1,64 %

Die Dispersion von $MgSO_4$ gegen NaCl . . . = 0,66 %

3. beim Elektrodenabstand von ungefähr 14,4 mm (bezogen auf 835 m)

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von $MgSO_4$ gegen den Meßelektrolyten = 2,87 %

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von NaCl gegen den Meßelektrolyten . . = 2,15 %

Die Dispersion von $MgSO_4$ gegen NaCl . . = 0,72 %

Bei Messungen, die bei verschiedenen Konzentrationen des Meßelektrolyten zwischen 80 und 835 m angestellt wurden, wurde eine Abhängigkeit der scheinbaren Widerstandsänderung von der Konzentration des Meßelektrolyten gefunden wie anzunehmen war und nachfolgendes Beispiel zeigt. Die Dispersion von $MgSO_4$ gegen NaCl blieb jedoch auch hier außerhalb der Fehlergrenze konstant.

Meßelektrolyt: NaCl $\gamma = ca.\ 1{,}5 \times 10^{-2}$

Elektrodenabstand ca. 17,3 mm

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von $MgSO_4$ gegen den Meßelektrolyten = 1,490 %

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von NaCl gegen den Meßelektrolyten . = 0,950 %

Die Dispersion von $MgSO_4$ gegen NaCl . . = 0.540 %

Meßelektrolyt: NaCl $\gamma = 1 \times 10^{-2}$

Elektrodenabstand ca. 18,2 mm

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von $MgSO_4$ gegen den Meßelektrolyten = 0,966 %

die Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von NaCl gegen den Meßelektrolyten . = 0,450 %

Die Dispersion von $MgSO_4$ gegen NaCl . . = 0,516 %

Die Differenz zwischen den scheinbaren Widerstandsänderungen oben angegebener Messungen liegt zum Teil in den verschiedenen Elektrodenabständen begründet (s. Sondermessung), zum anderen Teil in der verschiedenen Konzentration der Meßelektrolyte.

Es wurde noch versucht, wieweit es möglich ist, bei größter Symmetrie der Zweige 3 und 4 fehlerfreie Messungen ohne Doppelmessung zwischen 835 und 40 m Wellenlänge auszuführen und inwieweit die Zweige 1 und 2 verschiedene Frequenzabhängigkeit zeigten. Zu diesem Zwecke wurde in Zweig 3 ein dem Zweig 4 gleiches Elektrolytgefäß eingebaut und ihm parallel ein fester Luftkondensator geschaltet. Beide Elektrolytgefäße waren mit der gleichen Elektrolytlösung gefüllt (NaCl von 1×10^{-2} Mol/lit), so daß keine Dispersion hätte nachgewiesen werden können. Die Zuleitungen in den Zweigen bestanden aus dünnem Kupferdraht, der auch gegen Kupferbänder vertauscht wurde, und hatten gleiche Lage und Länge. Trotz aller Anstrengungen ist es nicht möglich gewesen, die fehlerhaft auftretende Widerstandsänderung eindeutig zu vermeiden. Einsetzen von Kapazitäten und auch reinen Widerständen in die Zweige 1 und 2 änderten nichts, so daß die Zweige 3 und 4 diesen Fehler selbst zeigen mußten. Durch Aenderungen der Größe des Skineffektes und durch Aenderungen der Verlustkapazitäten mittels Lageveränderungen der Zuführungen in den Zweigen 3 und 4 ließ sich der Fehler mit Mühe allmählich auf 0,13% herabdrücken, ja auch negativ machen. Es konnte jedoch nicht verhindert werden, daß er abhängig vom Elektrodenabstand blieb. Er hatte seinen Ursprung im Skineffekt und Verlustkapazitäten und stieg teilweise bis auf 2,8%. Nur die schon oben angeführte Doppelmessung unter den entsprechenden Bedingungen konnte auch in diesem Falle Abhilfe schaffen. Die Versuche zeigen, daß es in keinem Falle möglich ist, bei diesen Frequenzen, bei noch so großer Symmetrie der zu vergleichenden Zweige, auf die oben angeführte Doppelmessung zu verzichten.

Die Konzentration der für die folgenden Messungen verwendeten $MgSO_4$-Lösung betrug 5×10^{-4} Mol/lit, die der NaCl-Lösung ungefähr $0{,}95 \times 10^{-3}$ Mol/lit, so daß die Leitfähigkeiten der beiden Lösungen annähernd gleich waren. Die noch kleine Leitfähigkeitsdifferenz brachte, wie eine Messung bei 80 m zeigte, keine Fehler mit sich. Die Konzentrationen wurden noch durch Leitfähigkeitsvergleichsmessungen mit bekannten Lösungen geprüft. Die Berechnung der Dispersion der NaCl-Lösung wurde für 1×10^{-3} Mol/lit durchgeführt; der dadurch entstandene Fehler liegt weit außerhalb der Meßgenauigkeit.

III. DIE DISPERSION VON $MgSO_4$

Theoretische Berechnung.

Zuerst sei eine allgemeine Uebersicht gegeben über die Größe der Dispersion von Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von der Frequenz und der Konzentration. (Fig. 6.)

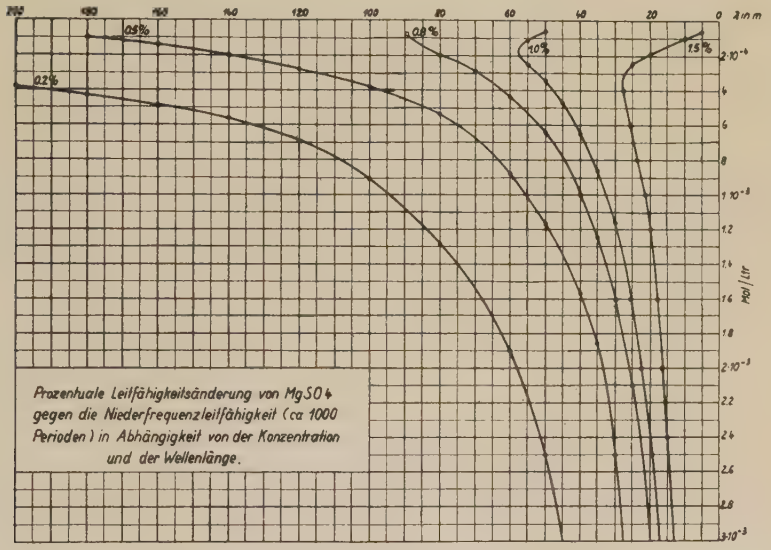


Fig. 6.

Zur Berechnung wurde ausgegangen von den Formeln, wie sie H. Falkenhagen und J. W. Williams [6]) zusammengestellt haben.

$\Lambda\omega$ sei die Leittähigkeit bei der entsprechenden Frequenz
Λo sei die Leitfähigkeit bei Gleichstrom,

dann ist $(\frac{\Lambda\omega}{\Lambda o} \cdot 100) - 100$ die direkt meßbare prozentuale Aenderung zwischen $\Lambda\omega$ und Λo, wobei Λo ohne Fehler bis auf die etwa entstehende Polarisationskapazität bei 1000 Perioden gemessen werden kann.

6) Zeitschrift für Physikal. Chem. 137, 1928, S. 399.

1. $\frac{\Lambda\omega}{\Lambda o} = P = \frac{\Lambda\infty - \sqrt{\gamma}(a + b\chi)}{\Lambda\infty - \sqrt{\gamma}(a + b)}$

wobei: $a\sqrt{\gamma} = \Lambda_{II}$; $b \cdot \sqrt{\gamma} \cdot \chi = \Lambda_{I\omega}$; $b\sqrt{\gamma} = \Lambda_{Io}$

daraus ergibt sich:

2. $\gamma = \left(\frac{\Lambda\infty\ (P-1)}{P(a+b) - a - b\chi}\right)^2$

Wenn die prozentuale Aenderung der Leitfähigkeit von $MgSO_4$ 1% betragen soll, so ist $P = 1{,}01$ und es ergibt sich durch Einsetzen der entsprechenden Werte in Gleichung (2).

$$\gamma = \left(\frac{229 \cdot 10^{-2}}{418.14 - 410\,\chi}\right)^2$$

Für jeden χ Wert erhält man ein bestimmtes γ. Außerdem ist aus der Tabelle in vorstehend angeführter Zeitschrift für jeden χ Wert noch das entsprechende $\omega \cdot \Theta$ zu finden, und da für Magnesiumsulfat die Wellenlänge der entsprechenden Frequenz mit γ und $\omega \cdot \Theta$ in der Formel $l = \frac{5.92 \cdot 10^{-2}}{\omega \cdot \Theta \cdot \gamma}$ zusammenhängt, läßt sich l sofort berechnen. Auf diese Weise wurden die Kurven von Fig. 6 berechnet, um erstmals einen Ueberblick über den Effekt zu gewinnen.

Bei der Berechnung des zu messenden Effektes wurde wie oben verfahren, mit dem Unterschied, daß γ konstant gehalten und P variabel angenommen wurde. Die so in Abhängigkeit von der Frequenz gegenüber Niederfrequenz berechneten prozentualen Aenderungen der Leitfähigkeiten von $MgSO_4$ 5×10^{-4} Mol/lit und NaCl 1×10^{-3} Mol/lit wurden voneinander subtrahiert. Ihre Differenz wird durch die Kurve der Fig. 7 auf S. 26 dargestellt. Diese Kurve gibt die meßbare Dispersion der $MgSO_4$-Lösung beim Vergleich mit der entsprechenden NaCl-Lösung wieder. Die Dispersionen dieser beiden Lösungen bei der Vergleichsmessung bei 835 m Wellenlänge sind so gering, daß sie vernachlässigt werden konnten.

Gang einer Messung und Meßergebnisse.

Es wurde das Elektrolytgefäß mit den 35 mm Elektroden mit der Magnesiumsulfatlösung bis zu einer Marke angefüllt und, wenn sich die Temperatur eingestellt hatte und konstant blieb, bei 835 m Wellenlänge eine Messung gemacht. Das Minimum wurde dadurch

leicht gefunden, daß der Empfänger nicht genau auf den Sender abgestimmt wurde und daß durch Herabsetzen des Heizstromes der letzten Dreifachröhre die Verstärkung verringert wurde. Durch beide Eingriffe wurde das Minimum bedeutend verbreitert und wurde dann unter ständiger Einhaltung durch Verstellung des Widerstandes und der Kapazität wieder eingeschnürt. War das Minimum so aufgefunden worden, so wurde kommutiert und das neue Minimum aufgesucht. Aus beiden Messungen wurde sowohl die Widerstands- als auch die Kapazitätseinstellung gemittelt und die Ergebnisse am Meßgefäß eingestellt. Das Minimum wurde dann wieder hergestellt durch entsprechendes Einstellen der Zweige 6 und 7. Die Feineinstellung mußte jedoch wieder am Meßgefäß vorgenommen werden, da die Zweige 6 und 7 nicht so fein abstimmbar waren. Danach wurde wieder kommutiert und wie vorher verfahren, bis die Minima auf beiden Seiten fast an gleicher Stelle lagen. Das Mittel zwischen diesen Einstellungen ergab dann den richtigen Wert. Die Stellungen der Zweige 6 und 7 wurden dann durch Anschläge leicht reproduzierbar gemacht und der Sender auf z. B. 100 m Wellenlänge umgestellt. Bei dieser Wellenlänge wurde wie oben das neue Widerstandsminimum aufgesucht und ebenfalls die Stellungen der Zweige 6 und 7 festgelegt. Dann wurde der Sender wieder auf 835 m Wellenlänge gestellt und mit Hilfe der Anschlüsse in Zweig 6 und 7 schnell noch eine Kontrollmessung ausgeführt. Falls diese Messung etwas von der alten Widerstandsmessung bei 835 m abwich, wurde zwischen der alten und neuen Messung entsprechend der verflossenen Zeit der Mittelwert so gebildet, daß er zeitlich mit der Messung bei 100 m Wellenlänge zusammenfiel, denn die Unterschiede in beiden Messungen konnten nur durch Temperaturunterschiede hervorgerufen worden sein, die, was vorher festgestellt wurde, fast proportional der Zeit erfolgten. Aus diesen Messungen wurde dann die prozentuale scheinbare Aenderung der Leitfähigkeit von $MgSO_4$ zwischen 100 und 835 m Wellenlänge berechnet. Jetzt wurde die Magnesiumsulfatlösung mit der Natriumchloridlösung vertauscht und wie bei der Messung vorher verfahren, mit dem Vorteil, daß die Einstellungen der Zweige 6 und 7 schon bekannt waren. Die beiden prozentualen scheinbaren Aenderungen der Leitfähigkeit des Magnesiumsulfates und des Natriumchlorids wurden subtrahiert und ergaben dann den Dispersionsunterschied von Magnesiumsulfat gegen NaCl zwischen 835 und 100 m. Bei den Messungen befand sich im Meßelektrolytgefäß, wie schon oben erwähnt, dauernd eine NaCl-Lösung von $n = 0{,}01$.

Im folgenden seien die Einzelwerte einer Messung angeführt:

r = Einstellung bei Meßgefäß rechts,
l = Einstellung bei Meßgefäß links,
C = Kapazitätseinstellung an einer willkürlichen Skala.

Für 835 m lagen die Anschläge der Zweige 6 und 7 aus vorhergehenden Messungen schon fest, für 100 m nur annäherungsweise.

Die Zahlen geben auf einige Hundertstel genau den absoluten Elektrodenabstand in Millimetern.

$MgSO_4$.

835 m

r. 14.550
l. 14.573
r. 14.551
l. 14.573
$17.^{20}$ r. 14.550
} C gleich $17.^{20}$ 14.561

100 m

r. 14.588
l. 14.356 14.472
l. 14.485 C = 13.6 $17.^{42}$ 14.469
r. 14.491 C = 12.2
r. 14.464 C = 12.9
l. 14.473 C = 12.9
$17.^{42}$ r. 14.466

835 m

r. 14.562
l. 14.572
$17.^{54}$ r. 14.564
} C gleich $17.^{54}$ 14.568

835 m $17.^{20}$ 14.561, $17.^{54}$ 14.568 $17.^{42}$ 14.565

835 m = 14.565 mm
100 m = 14.469 mm
Widerstand
0.096

Dispersion+scheinbare Widerstandsänderung von $MgSO_4$ gegen den Meßelektrolyten 0,663%.

NaCl

835 m			
	r. 14.564		
	l. 14.578		
	r. 14.565	C = konst.	$20.^{21}$ 14.571
$20.^{21}$	l. 14.577		
100 m			
	r. 14.592	C = 10.8	
	l. 14.485	C = 12.7	
	l. 14.479	C = 11.9	
	r. 14.567	C = 11.9	$20.^{43}$ 14.528
	r. 14.511		
	l. 14.546	14.529	
	r. 14.524		
	l. 14.532	14.528	
$20.^{43}$	r. 14.524		
835 m			
	r. 14.561	C = 11.9	
	l. 14.584	C = 11.4	
	r. 14.576	C = - - -	$25.^{56}$ 14.578
	l. 14.586	C = . . .	
	l. 14.589		
$20.^{56}$	r. 14.567	C = konst.	
835 m	$20.^{21}$	14.571	
	$20.^{56}$	14.578	
	$20.^{43}$	14.575	

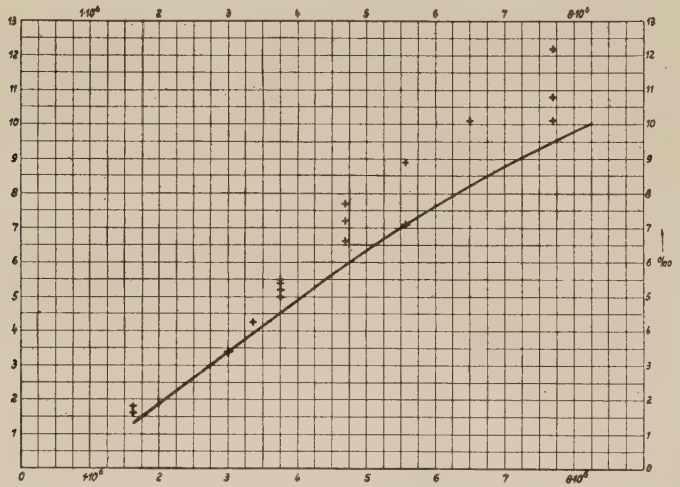
835 m = 14.575 mm Widerstand
100 m = 14.528 mm Widerstand
0.047 mm

Dispersion + scheinbare Widerstandsänderung von NaCl gegen den Meßelektrolyten 0,323%.
Dispersion der Magnesiumsulfatlösung gegen die Natriumchloridlösung zwischen 100 und 835 m Wellenlänge 0,340%.

Bei der 100-m-Messung des NaCl mußten die Zweige 6 und 7 trotz der vorhergehenden Festlegung der Anschläge bei der $MgSO_4$-Messung neu eingestellt werden, was in einer Verschiebung der Kopplungsspulen beim Auswechseln seinen Grund hatte.

Fig. 7 zeigt die Zusammenstellung der theoretisch errechneten Kurve und der Meßergebnisse, die danach eine gute Bestätigung

der Theorie sind. Es sei hier bemerkt, daß bei den bis jetzt bekannten Dispersionsmessungen [7]), die bei noch höheren Frequenzen und in Abhängigkeit der Konzentration der zu messenden Elektrolyte ausgeführt wurden, die Meßergebnisse ebenfalls in guter Uebereinstimmung mit der Theorie stehen.



Leitfähigkeitsänderung von $MgSO_4$ ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Ltr) gegen NaCl ($1 \cdot 10^{-3}$ Mol/Ltr) in Promille gegenüber 835 m Wellenlänge.

Fig. 7.

Fehlerquellen.

1. Die prinzipiellen Fehler, die durch den Meßgang eliminiert wurden, sind schon an den entsprechenden Stellen bei der Beschreibung der Apparatur besprochen worden.

2. Weitere Fehler haben ihren Ursprung in den nicht genauen Konzentrationen der Elektrolyte und den Unstimmigkeiten in den Wellenlängen. Fehler, die durch die kleine Inhomogenität des Elektrolytfeldes entstanden und zur Folge hatten, daß die Widerstandsänderung der Abstandsänderung der Elektroden nicht genau proportional war, liegen weit außerhalb der Meßgenauigkeit, des-

7) H. Sack, Phys. Zeitschrift 29, S. 627, 1928;
H. Zahn, Zeitschrift für Phys. 51, S. 350, 1928;
H. Rieckhoff, Ann. d. Phys. 2, S. 577, 1929;
A. Deubner, Ann. f. Phys. 5, S. 305, 1930;
B. Brendel, Phys. Zeitschrift 8, S. 327, 1931.

gleichen die Fehler, die durch den auf ein paar Hundertstel Millimeter falsch angegebenen Elektrodenabstand entstanden.

3. Alle Fehler, die durch kleine Unsymmetrien, kapazitive Beeinflussungen u. dgl. entstanden, fielen, da beide Vergleichsmessungen unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, durch den Gang der Messung heraus, wie auch im Laufe der Arbeit an einigen Stellen angeführt wurde.

4. Aus den Meßpunkten geht deutlich hervor, wie mit wachsender Frequenz die Meßgenauigkeit fällt. Die Ursache hierfür ist die bei den höheren Frequenzen erschwerte Einstellung besonders der Kapazität, so daß während der damit zusammenhängenden verlängerten Meßzeit Temperaturschwankungen eintreten. Da hier die größte Fehlerquelle zu suchen ist, ist diesem Punkt beim Bau einer derartigen Apparatur das größte Interesse entgegenzubringen und die Meßzeit durch Hilfsmittel soweit wie möglich herabzudrücken. Außerdem brachten Erschütterungen der Apparatur bei den hohen Frequenzen Einstelldifferenzen mit sich. Der Grund lag in kleinen Aenderungen der Lage der Abschirmbleche und in Aenderung von Uebergangswiderständen unter den Abschirmblechen, da sie nur an einzelnen Punkten fest gegeneinander verlötet waren.

IV. ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wird eine verfeinerte Brückenmethode beschrieben, die es gestattet, Präzisionswiderstandsmessungen von Elektrolyten bei Hochfrequenz auszuführen (Einstellgenauigkeit von 0,1‰).

2. Die Erwärmung der Elektrolyte wird dadurch vermieden, daß nur geringe Energie durch sie geschickt wird. Um trotzdem eine gute Minimumeinstellung zu erreichen, werden die durch den Nullzweig induzierten Ströme hoch verstärkt.

3. Das Kommutieren wird dadurch fehlerfrei erreicht, daß die zu kommutierenden Zweige in geerdeten Blechkästen untergebracht werden, die gleich selbst die eine Zuführung für die Brücke übernehmen.

4. Die unsymmetrische Wirkung der Kopplung des Nullzweiges auf den Empfänger (Audion, Verstärker und Lautsprecher) wird durch Hilfszweige kompensiert.

5. Fehler in der Messung werden dadurch weitgehendst eliminiert, daß hintereinander im selben Gefäß Vergleichsmessungen von 2 Elektrolyten gleicher Leitfähigkeit gegen einen Meßelektrolyten ausgeführt werden.

6. Absolute Dispersionsmessungen mit Hilfe der Kohlenfadenlampe als frequenzunabhängigem Widerstand mußten aufgegeben werden, da bei verschiedenen Leitfähigkeiten und Dielektrizitätskonstanten der zu vergleichenden Substanzen bei kurzen Wellenlängen prinzipielle Fehler auftreten.

7. Es sind Dispersionsmessungen von $MgSO_4$ (5×10^{-4} Mol/lit) gegen NaCl (1×10^{-3} Mol/lit) zwischen 39 und 185 m Wellenlänge gegen 835 m ausgeführt worden, die die Debyesche Theorie gut bestätigen.

Diese Arbeit ist entstanden im Physikalischen Institut der Universität zu Berlin. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Nernst, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein reges Interesse und die Ueberlassung der Institutsmittel danken. Auch Herrn Dr. A. Deubner möchte ich an dieser Stelle für seine Unterstützung und wertvollen Anregungen meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Zeuthen, Juli 1931.

Lebenslauf.

Ich, Walter Geyer, evangelischer Konfession, wurde am 30. Juli 1905 als Sohn des Ingenieurs Karl Geyer zu Charlottenburg geboren. Meine ersten Schuljahre verbrachte ich auf der Vorschule des Kaiser-Friedrich-Realgymnasiums zu Neukölln, von wo aus ich auf die Albrecht-Dürer-Oberrealschule ebendaselbst überging. Da meine Eltern ihren Wohnsitz nach Zeuthen verlegten, besuchte ich später die Höhere Knabenschule der Gemeinde Eichwalde, die ich mit dem Einjährigenexamen absolvierte. Darauf wählte ich die Oberrealschule zu Niederschöneweide, deren Besuch ich aus verkehrstechnischen und gesundheitlichen Gründen nach einem halben Jahr aufgab und durch den Besuch des Friedrich-Wilhelm-Reformrealgymnasiums zu Königswusterhausen ersetzte. Hierselbst machte ich zu Ostern 1925 mein Abiturientenexamen unter Ausschluß von der mündlichen Prüfung. Im Herbst desselben Jahres ließ ich mich an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg als Maschinenbauer immatrikulieren, nachdem ich in der Zwischenzeit als Mechaniker in der Karl Geyer Maschinen- und Apparatebau G.m.b.H. zu Adlershof tätig war. Im Frühjahr 1926 benutzte ich eine sich mir bietende Gelegenheit, längere Zeit in den Vereinigten Staaten zu bleiben und studierte ein Semester Wirtschaftswissenschaften an dem Massachusetts Institute of Technology zu Cambridge Mass. Nach meinem amerikanischen Aufenthalt studierte ich ein weiteres Semester Chemie ebenfalls an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, um mich dann im Herbst 1928 an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren zu lassen, wo ich mich besonders dem Studium der Physik widmete und in dem der Universität angeschlossenen Physikalischen Institut meine Dissertation über „Verfeinerung der Brückenmethode zur Messung von Elektrolytwiderständen bei hohen Frequenzen“ ausarbeitete.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Armstrong, Bodenstein, Copithorne, Czerny, Hamel, Henning, K. A. Hofmann, Köhler, Kurlbaum, v. Laue, Nernst, Orlich, Planck, Prion, Pringsheim, Riebensahm, Rogers, Schrödinger, Spranger, Wagemann, Weber, Wedding, Wehnelt.

Während meines Studiums, besonders in den Semersterferien, war ich viel für die Geyer-Werke A.-G. tätig, für die ich auch mehrere Auslandsreisen unternahm und bei denen ich augenblicklich fest angestellt bin.